

Processo *Organosolv* para Fracionamento de Biomassa Lignocelulósica

Fracionamento
de Biomassa

Celulose

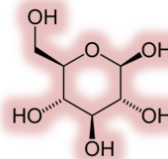


Hemicelulose

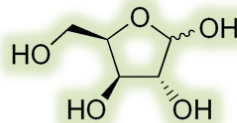


Lignina

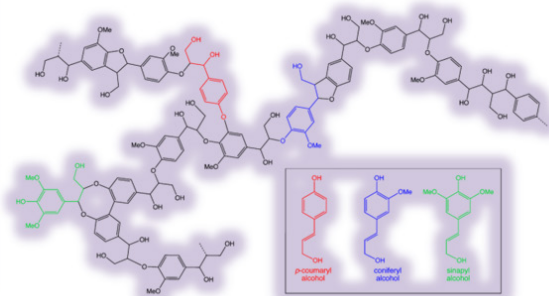
Glicose



Xilose



Lignina



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Agroenergia
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Documentos 25

Processo *Organosolv* para Fracionamento de Biomassa Lignocelulósica

Dasciana de Sousa Rodrigues
Rossano Gambetta

Embrapa Agroenergia

Parque Estação Biológica (PqEB), s/nº.

Ed. Embrapa Agroenergia.

Caixa Postal 40315.

CEP 70770-901, Brasília, DF.

Fone: + 55 (61) 3448-1581

Fax: + 55(61)3448-1589

www.embrapa.br/fale-conosco/sac/

Comitê Local de Publicações

Presidente: *Alexandre Alonso Alves*

Secretária-executiva: *Marcia Mitiko Onoyama Esquiagola*

Membros: *André Pereira Leão, Bruno Galvêas Laviola, Emerson Leo Schultz, Luciane Chedid Melo Borges, Maria Iara Pereira Machado Rosana Falcão, Sílvia Belém Gonçalves.*

Supervisão editorial e revisão de texto: *Luciane Chedid Melo Borges*

Normalização bibliográfica: *Maria Iara Pereira Machado*

Editoração eletrônica: *Maria Goreti Braga dos Santos*

Ilustração da capa: *Dasciana de Sousa Rodrigues*

1ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Agroenergia

Rodrigues, Dasciana de Sousa

Processo Organosolv para fracionamento de biomassa
lignocelulósica / por Dasciana de Sousa Rodrigues e Rossano
Gambetta. – Brasília, DF : Embrapa Agroenergia, 2017

37 p. : il. – (Documentos ; v. 25).

Disponível em: <http://www.embrapa.br/agroenergia/publicacoes>

1. Biomassa lignocelulósica. 2. Organosolv. 3. Biocombustíveis.
I. Título. II. Série.

CDD 22. – 333.9539

Autores

Dasciana de Sousa Rodrigues

Química Industrial, doutora em Engenharia
Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia,
Brasília, DF.

Rossano Gambetta

Engenheiro Químico, doutor em Engenharia
Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia,
Brasília, DF.

Apresentação

A biomassa lignocelulósica está se tornando cada vez mais uma matéria-prima de grande interesse para a indústria química, visto que a partir dela pode ser produzida uma grande variedade de compostos atualmente produzidos por fonte fóssil. As principais vantagens no uso de biomassa lignocelulósica para a síntese de combustíveis e outros compostos químicos são as suas elevadas disponibilidade e natureza renovável.

Ainda há vários obstáculos técnicos e econômicos a serem superados a fim de ampliar a inserção de biomassa lignocelulósica em processos industriais. Entre esses obstáculos se destacam o estabelecimento de processos eficazes de separação dos componentes principais da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) e o desenvolvimento de processos de conversão eficientes desses componentes em produtos de interesse para a indústria química de forma ambientalmente favorável e, além disso, mantendo o custo final do produto competitivo.

O processo *organosolv* é altamente eficaz para o fracionamento de biomassa lignocelulósica e vem sendo aplicado em escala comercial por algumas empresas de países como a Alemanha, Canadá, Estados Unidos, Finlândia, França, etc. Na maioria dos casos, os processos visam à obtenção de lignina, que é o componente de maior valor

agregado. Entretanto, o processo *organosolv* também é utilizado para obtenção de celulose.

Este documento visa à divulgação de informações relacionadas a processos *organosolv*, especialmente no que se refere às variáveis desse processo, como, por exemplo: tipos de solvente, tamanho de partículas da biomassa, temperatura, razão sólido:líquido, etc. Tais informações são úteis para interessados em temas relacionados à biorrefinaria, produção de combustíveis ou outros produtos químicos renováveis

Guy de Capdeville

Chefe-Geral da Embrapa Agroenergia

Sumário

Introdução	9
Processo <i>organosolv</i>	11
Produtos que podem ser obtidos a partir das frações <i>organosolv</i>	14
Variáveis do processo	16
Desafios tecnológicos do processo <i>organosolv</i>	23
Perspectivas	27
Referências	29

Processo *Organosolv* para Fracionamento de Biomassa Lignocelulósica

Dasciana de Sousa Rodrigues
Rossano Gambetta

Introdução

O fracionamento de biomassa lignocelulósica vem sendo estudado há mais de um século com diferentes propósitos, por exemplo, para a análise dos componentes da biomassa, para a obtenção de pasta de celulose branqueada para a indústria de papel, para a obtenção de açúcares para a produção de biocombustíveis e para a obtenção de lignina para a síntese de produtos químicos renováveis (KLEINERT, 1971; OBST; KIRK, 1988; ZHAO et al., 2009; BELANGER et al., 2012; ARSHANITSA et al., 2016; LI et al., 2016).

Algumas patentes relacionadas ao processo *organosolv* surgiram por volta de 1970, visando à substituição do processo *kraft* para a obtenção de pasta de celulose branqueada, visto que, ao contrário do processo *organosolv*, o processo *kraft* causava uma série de problemas ambientais.

A desvantagem do processo *organosolv* em relação ao processo *kraft* é, principalmente, o custo de produção da pasta de celulose branqueada, visto que esse processo permite a obtenção de uma pasta de celulose com qualidade comparável à do processo *kraft* e ainda gera como coproduto lignina com reatividade superior à do processo *kraft* (KLEINERT, 1971; MUURINEN, 2000; ZHANG et al., 2007; OGUNWUSI; IBRAHIM, 2014; YAWALATA; PASZNER, 2004).

Com o aperfeiçoamento do processo *kraft*, os reagentes químicos utilizados passaram a ser recuperados e reutilizados, fato que reduziu sensivelmente os danos ambientais e custo global da produção da pasta de celulose. Atualmente, o processo *kraft* responde por aproximadamente 85% da pasta de celulose produzida no mundo (DOS SANTOS et al., 2014; CARVAJAL et al., 2016).

Com a crescente demanda de geração de biocombustíveis a partir de matérias-primas renováveis, o processo *organosolv* foi considerado uma alternativa promissora de pré-tratamento de biomassas lignocelulósicas, a fim de afrouxar a estrutura dessa matéria-prima e facilitar o acesso de enzimas para a liberação dos açúcares fermentescíveis (PAN et al., 2005; CANILHA et al., 2012; EL HAGE et al., 2009).

Apesar de apresentar viabilidade técnica e ambiental favorável, o uso do processo *organosolv* como pré-tratamento de biomassa lignocelulósica para a produção de etanol, como exemplo de biocombustível, encontra obstáculos em termos de viabilidade econômica. Estudos têm demonstrado que o sistema de produção de etanol utilizando processo *organosolv* não é autossuficiente em energia, sendo necessária a injeção de energia a partir de fontes não renováveis. Isso eleva a liberação de poluentes no processo, mas não ultrapassa os limites estabelecidos pelos órgãos competentes (KAUTTO et al., 2013).

Uma estratégia interessante para viabilizar o uso do processo *organosolv* como pré-tratamento foi realizada integrando a produção de etanol de segunda geração à produção de etanol de primeira geração. Nesse processo, parte do bagaço que seria queimado para geração

de energia seria submetido a pré-tratamento *organosolv* e hidrólise enzimática, e os açúcares liberados seriam utilizados para a produção de etanol. Entretanto, verificou-se que, mesmo em um processo integrado, o balanço de energia mostrou-se desfavorável (FURLAN et al., 2012).

Nas duas últimas décadas, o processo *organosolv* voltou a ser apontado como um dos processos mais promissores para o fracionamento da biomassa lignocelulósica, desta vez, dentro do conceito de biorrefinaria. Avaliações econômicas e ambientais, nesse contexto, já consideram o processo *organosolv* competitivo e promissor (ZHANG et al. 2016a; REITH et al., 2010; LI et al., 2016; PAN et al., 2005; LORA; GLASSER, 2002; ZHAO et al., 2009; BUDZINSKI; NITZSCHE, 2016; LAURE et al. 2014; SANTOS, 2013).

Uma avaliação do fracionamento de madeira de faia em um projeto piloto (reator de 400 L), realizado por Laure et al. (2014), concluiu que, mesmo em um processo com muitas etapas, por exemplo, cozimento, transferência de correntes de um reator para outro, lavagem e prensagem das frações sólidas, precipitação da lignina por adicionar água ao licor e separação do sólido em filtro prensa, a viabilidade do processo pode ser atingida se produtos de alto valor agregado são produzidos a partir das frações poliméricas da biomassa.

Nesta revisão, questões relacionadas ao desenvolvimento do processo *organosolv*, produtos gerados, variáveis do processo, gargalos e perspectivas serão discutidas nos itens a seguir.

Processo *organosolv*

Por definição, *organosolv* é um processo que utiliza uma mistura de solvente orgânico e água, em elevadas temperaturas, para a remoção de hemicelulose e lignina da biomassa vegetal (SERRANO-RUIZ, 2015).

As principais vantagens no uso de processo *organosolv* são a possibilidade de isolar os componentes (celulose, hemicelulose e lignina) com grau de pureza e integridade relativamente alto, e a possibilidade de recuperação e reuso do solvente (ZHANG et al., 2016a).

Entre os solventes orgânicos que já foram avaliados para o processo *organosolv*, destacam-se: metanol, etanol, cloroetanol, butanol, propanol, etilenoglicol, trietilenoglicol, ácido fórmico, ácido acético, ácido cloroacético, ácido tioglicólico, ácido propiônico, fenol, cresol, acetato de etila, aminas, óxidos de amina, éster, formaldeído, cetonas, dioxano e dimetilsulfóxido (MUURINEN, 2000; ZHANG et al., 2016a; KAUTTO et al., 2013; ZHANG et al., 2016b). Alguns solventes, por exemplo, etanol, ácido acético e glicerol, já vêm sendo produzidos a partir de fontes renováveis, favorecendo a sustentabilidade dos processos em que são utilizados (ZHANG et al., 2016b).

Em trabalhos científicos, o etanol é, de longe, o solvente mais utilizado, provavelmente por apresentar baixo custo, pouca toxicidade, miscibilidade em água, facilidade na recuperação, etc. (ZHANG et al., 2016a; YAWALATA et al., 2001). Entretanto, em escala piloto e comercial, outros solventes, como o metanol, o ácido acético e o ácido fórmico também têm se destacado.

Além das características descritas acima para o etanol, é esperado que o solvente escolhido para o processo de fracionamento da biomassa não cause limitações no transporte de massa, não promova reações indesejadas com componentes da biomassa e equipamentos, e favoreça as reações de interesse por reduzir a energia de ativação (ZHANG et al., 2016b; ZHAO et al., 2009).

O número de etapas do processo *organosolv* para obtenção dos componentes isolados da biomassa pode variar significativamente em função do tipo de biomassa, do solvente utilizado e se o processo é

contínuo ou batelada. Um esquema com as possíveis etapas para o processo *organosolv* é apresentado na Figura 1.

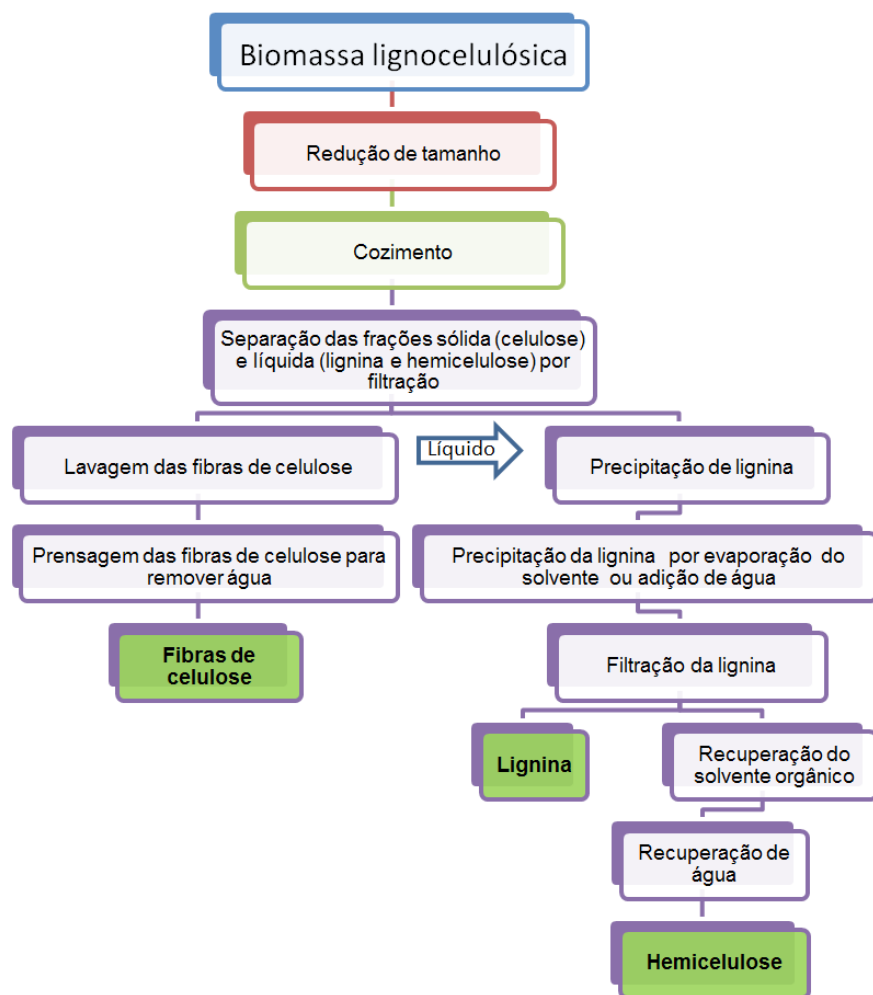


Figura 1. Esquema das possíveis etapas em um processo *organosolv*, baseada na revisão de Laure et al. (2014), Zhang et al. (2016a) e Li et al. (2016).

A maior parte das etapas apresentadas na Figura 1 é utilizada em tecnologias *organosolv*. Algumas das principais tecnologias que fazem uso de processo *organosolv* são: Organocell (Alemanha), Alcell™ (Canadá), ECN (Holanda), AST (Estados Unidos), CIMV (França), Milox (Finlândia), Glycell™ (Austrália), Acetocell (Grã Bretanha), ASAM (Alemanha), NAEM (Canadá), etc. (ZHANG et al., 2016b; OGUNWUSI; IBRAHIM, 2014; PAZNER et al., 1997).

A redução no número de etapas, sem perder a qualidade dos produtos desse processo, é o maior desafio para atingir a viabilidade econômica. Uma discussão mais detalhada dos gargalos em processo *organosolv* será apresentada no item “Desafios tecnológicos do processo *organosolv*”.

Produtos que podem ser obtidos a partir das frações *organosolv*

Tecnicamente, é possível produzir, a partir de biomassa vegetal, uma grande variedade de moléculas que, atualmente, são produzidas a partir de fontes como o petróleo e o gás natural. Entretanto, a viabilidade econômica e ambiental para essa substituição, até o momento, só foi verificada para um número muito restrito de moléculas.

O ácido acrílico, o 1,4 – butanediol (BDO), o ácido polilático e o ácido succínico, são alguns exemplos de moléculas obtidas a partir de açúcares que apresentam custo competitivo comparado à alternativa fóssil.

Viabilizar o uso de biomassa vegetal, especificamente, a lignocelulósica, para a síntese de produtos químicos renováveis é um dos temas de maior interesse para a comunidade científica e industrial atualmente. Para isso, o desenvolvimento de processos de baixo custo e ambientalmente favoráveis é fundamental.

Nesse contexto, o processo *organosolv* vem se destacando como promissor para fracionamento de biomassa lignocelulósica, dentro

de um conceito de biorrefinaria. Em outras palavras, é necessário o desenvolvimento de processos integrados que permitam o máximo aproveitamento da biomassa, com reduzido gasto energético e que levem à produção de moléculas de interesse para a indústria química a um custo competitivo (ZHAO et al., 2009).

A fração celulósica obtida por processo *organosolv* é facilmente hidrolisada por celulases, atingindo conversão quase completa da celulose em glicose em curtos intervalos de tempo. Essa característica da celulose obtida por processo *organosolv* permite a redução na quantidade e complexidade do coquetel enzimático utilizado para a hidrólise, reduzindo, conseqüentemente, o custo final de produtos (ELANDER; HSU, 1994; PAN et al., 2005; TERAMOTO et al. 2008; ZHAO et al., 2009). A partir da glicose, inúmeros produtos podem ser obtidos por rotas química, enzimática ou microbiana.

A lignina obtida por processo *organosolv*, utilizando etanol como solvente, apresenta baixa massa molecular, pureza relativamente alta (70 %) e elevada reatividade, o que a torna uma matéria-prima adequada à síntese de produtos de alto valor agregado (ZHANG et al., 2016a).

A hemicelulose obtida por processo *organosolv*, geralmente, apresenta-se na forma monomérica, ou seja, xilose, a qual pode ser utilizada para a síntese de etanol e ácidos orgânicos (DE VRIES, 2014; KOBAYASHI; FUKUOKA, 2013), ou na forma de xilo-oligossacarídeos, dependendo das condições operacionais do pré-tratamento.

Várias aplicações para cada uma das frações geradas em processos *organosolv* vêm sendo estudadas, entre elas destacam-se os produtos: glicose, xilose, ácido glucônico, ácido xilônico, ácido acético, etanol, etileno, metano, dióxido de carbono, fibra e nanofibra de celulose, polímeros, fenol, resinas, espumas, adesivos, dispersantes, surfactantes, antioxidantes, furfural, xilitol, polióis, etc. (BUDZINSKI; NITZSCHE, 2016; CORREIA et al., 2016; HU, 2002; ARSHANITSA et al., 2016; LAURICHESSE; AVÈROUS, 2014; CARVAJAL, 2016; ZHAO et al., 2009; LI et al., 2016; PAN et al., 2006; ZHANG et al., 2016b).

Variáveis do processo

Os ajustes operacionais para viabilizar o uso do processo *organosolv* passam pela identificação das variáveis que mais afetam o gasto energético, o custo, a integridade e pureza das frações lignocelulósicas obtidas, o impacto ambiental, etc. (WYMAN et al. 2005; ZHAO et al., 2009). O estabelecimento de um conjunto de variáveis para o processo *organosolv* definirá o processamento subsequente para cada uma das frações da biomassa, por exemplo, se serão necessárias etapas de lavagem das fibras de celulose e em que condições isso será realizado, usando solvente aquecido ou usando reagentes químicos.

Além disso, as condições do processo também definirão a escala máxima em que o processo pode ser realizado, por exemplo, uma razão líquido:sólido de 5:1 pode ser exequível, em um reator de 5 L, mas se tornar inviável em um mesmo desenho de reator de 500 L, devido à perda de eficiência na mistura, dificultando a transferência de calor.

As condições operacionais do processo poderão definir também a aplicação final de cada fração, por exemplo, ligninas extraídas em determinadas condições operacionais são adequadas para a produção de antioxidantes, e, em outras condições, são adequadas para o preparo de resinas (ZHU et al., 2010).

Entre as variáveis que exercem forte influência sobre os resultados do processo *organosolv*, destacam-se: tamanho de partícula da biomassa, temperatura, tempo de reação, razão líquido:sólido e o tipo e a concentração do solvente orgânico (PAN et al., 2006). Na Tabela 1, são apresentadas algumas das inúmeras condições operacionais em que o processo *organosolv* vem sendo investigado.

Tabela 1. Dados de processo *organosolv* para diferentes biomassas.

Biomassa	Solvente (% v/v)	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão Líquido: Sólido	% de lignina extraída	Referência
Mistura de softwood	Etanol (40-60)	Ácido sulfúrico	185-198	30-60	7-10: 1	6-27*	Pan et al., 2005
Álamo	Etanol (50)	Ácido sulfúrico	180	60	7:1	74	Pan et al., 2006
Palha de trigo	Etanol (55)	-	195	120	8:1	-	Zhang et al., 2007
Kanlow switchgrass	Etanol (75)	Ácido sulfúrico	180	60	8:1	60	Cateto et al., 2011
Liriodendron tulipífera (hardwood)	Etanol (50)	Hidróxido de sódio	140-160	10	10:1	Insignificante	Koo et al., 2011
Eucalipto	Metil-isobutil- -cetona:metanol: água	Carvão ativado-H ₃ PO ₄	180	60	5:1	14	Klamrassamee et al., 2013
Pinheiro Lodgepole	Etanol (65)	Ácido sulfúrico	170	60	-	74	Sannigrahi et al., 2010, citado por Zhang et al., 2016b
Miscanthus	Etanol (80)	Ácido sulfúrico	170	60	-	93	Obama et al., 2012, citado por Zhang et al., 2016b
Bagaço de cana-de- -açúcar	Etanol (50)	Ácido sulfúrico	175	60	-	9	Mesa et al., 2010, citado por Zhang et al., 2016b

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Biomassa	Solvente (% v/v)	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão Líquido: Sólido	% de lignina extraída	Referência
Miscanthus	Hidrogenossulfato de trietilamônio (líquido iônico) (80)	-	120	480	10:1	85	Brandt-Talbot et al., 2017
Cascas de arroz tratado com ácido sulfúrico	Etanol (50)	Hidróxido de sódio	160	60	10:1	94	Dagnino et al., 2017
Phragmites australis (gramínea) explodido a vapor	γ-Valerolactone	-	150	120	10:1	12*	Gelosia et al., 2017
Bambu	Ácido fórmico anidro (AFA) seguido de peróxido de hidrogênio alcalino (PHA)	Hidróxido de sódio	100 (AFA)/ 80 (PHA)	240 (AFA)/ 120 (PHA)	20:1 (AFA)/ 100:1 (PHA)	95	Li et al., 2017a
Bagaço de cana-de- açúcar pré- -tratado por auto-hidrólise	Glicerol (80)	-	210	40	6.5:1	64	Meighan et al., 2017
Palha de trigo	Acetona (50)	Ácido sulfúrico	160	40	50 (g/L)	16*	Salapa et al., 2017

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Biomassa	Solvente (% v/v)	Catalisador	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão Líquido: Sólido	% de lignina extraída	Referência
Palha de trigo	Butanodiol	-	180	300	20:1	77	Li et al., 2017b
Talo de milho	Ácido acético:ácido fórmico:água (3:6:1)	Ácido clorídrico	90	180	5:1	38	Shui et al., 2017
Bagaco de cana-de- açúcar	Acetate de etila:etanol:water (12,5/25/62,5)	Ácido sulfúrico	160	60	10:1	68	Suriyachai et al., 2017
Talo de milho	Etanol (60)	Hidróxido de sódio	110	90	10:1	> 80	Tang et al., 2017
Cânhamo	Ácido fórmico (86)	Ácido clorídrico	Ebulição do solvente	30	-	72	Vega et al., 2017
Eucalipto	Propanol (50)	-	220	120	10:1	81	Wang et al., 2017
Palha de cana	Dióxido de enxofre:etanol:água (12:22,5:65,5)	-	150	68	6:1	9*	You et al., 2017

* % de lignina na polpa

O gasto energético durante o cozimento depende fortemente do tamanho de partícula da biomassa que, dependendo da planta, pode variar de lascas, cavacos, fibras até a forma de pó. Quanto menor o tamanho de partícula, mais fácil ocorre a absorção do solvente e, consequentemente, mais rápido o fracionamento da biomassa (ZHU et al., 2010).

Durante o processo *organosolv*, é esperado que a lignina e a hemicelulose sejam fragmentadas e dissolvidas, enquanto a celulose é mantida na forma sólida. Isso leva a um máximo aproveitamento de cada uma das frações, pois condições extremas de temperatura ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) podem causar a degradação química de celulose (KLAMRASSAMEE et al., 2013), provocando a perda de celulose e a contaminação da hemicelulose e lignina.

Por outro lado, a temperatura deve ser elevada o suficiente para permitir a redução da cristalinidade da celulose, redução no grau de polimerização, aumento da porosidade da biomassa e inchamento da celulose, melhorando o acesso e desempenho de enzimas durante a hidrólise (ZHANG et al., 2016a; ZHAO et al., 2009; ZHANG; LYND, 2004; FORTUNA et al. 2012; LI et al., 2016, HALLAC et al., 2010).

Além dos problemas de perda da celulose, a elevada severidade do processo, ou seja, elevadas temperaturas e tempo de cozimento, pode favorecer reações indesejáveis, como, por exemplo, a condensação de lignina (ZHANG, 2016b). Na Figura 2, é possível perceber visualmente a diferença entre bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por processo *organosolv* em diferentes graus de severidade.



Figura 2. Bagaço de cana-de-açúcar pré-tratado por processo *organosolv* variando a concentração de etanol (quadros azuis), a temperatura de reação (quadros vermelhos à esquerda) e tempo de reação (quadros vermelhos na parte superior).

Foto: Dasciana de Sousa Rodrigues.

Com o aumento da severidade no processo *organosolv*, a biomassa tende a apresentar coloração mais escura (Figura 2), que em parte é justificada pela degradação de lignina. Tanto em condições muito suaves quanto muito severas, o processo subsequente de hidrólise enzimático é dificultado, devido à falta de acesso de enzimas aos polissacarídeos em condições suaves ou excesso de inibidores formados em condições muito severas.

O processo *organosolv* pode ser catalisado ou não. O uso de catalisadores ou solventes ácidos favorece a reação de condensação da lignina, o que a torna menos reativa e com reduzido valor de mercado

(ZHU et al., 2010). Entretanto, estudos utilizando uma mistura de ácido acético e ácido fórmico em meio aquoso mostraram que é possível obter as frações lignocelulósicas isoladas sem significativa degradação (ARSHANITSA et al., 2016).

Se o solvente utilizado no processo *organosolv* é o etanol, existe um forte efeito da concentração do solvente sobre a solubilidade dos fragmentos de lignina no licor de extração. Em elevadas concentrações do solvente, fragmentos de elevada massa molecular de lignina tornam-se solúveis no meio, favorecendo a extração. Em baixas concentrações de etanol, essa solubilização só ocorre se os fragmentos de lignina apresentam baixa massa molecular, o que é obtido pela adição de um catalisador ácido ao meio (ZHANG et al. 2016b; ZHAO et al., 2009; LI et al., 2016). A elevada concentração de etanol no meio também reduz o nível de inchamento das fibras (ZHAO et al., 2009).

Outra variável importante no processo *organosolv* é a razão líquido:sólido, a qual tem um forte impacto sobre o gasto energético. Quanto maior for a quantidade de biomassa processada por litro de solvente, maior será a viabilidade econômica e ambiental do processo (CARVAJAL et al., 2016). Uma menor quantidade de solvente no reator implica menor quantidade de energia necessária para seu aquecimento, bombeamento, destilação, bem como maior concentração dos produtos no licor, favorecendo a etapa subsequente de separação de produtos e solvente. Entretanto, uma quantidade muito reduzida do solvente pode prejudicar a separação das frações (ZHU et al., 2010; ZHAO et al., 2009; CHUM et al., 1985).

As principais reações que ocorrem durante o processo *organosolv* são a quebra de ligações éster e éter nas cadeias de lignina e hemicelulose (ZHANG et al., 2016a; LI et al., 2012), quebra de ligações glicosídicas, principalmente em cadeias da hemicelulose, mas também na celulose, desidratação dos carboidratos (ZHANG et al., 2016a; KIM et al., 2010) e reações de condensação (ZHAO et al., 2009; CHUM et al., 1985). Em determinadas condições do processo, o solvente também pode reagir com a biomassa, gerando produtos indesejáveis (ZHANG et al., 2016a; ESPINOZA-ACOSTA et al., 2014; ZHAO et al., 2009).

As reações descritas acima, e outras não mencionadas aqui, como a formação de complexos entre carboidratos e fragmentos de lignina, podem levar a conclusões errôneas a respeito do percentual de recuperação de cada uma das frações da biomassa lignocelulósica. Por exemplo, Pan et al. (2006) verificaram que a quantidade de lignina detectada após o processo de extração foi de 116 %, provavelmente devido a interferentes como lignanas, taninos, complexos solvente-lignina, açúcar-lignina, etc. Uma maneira de verificar interferências dessa natureza e identificar falhas do processo de quantificação de cada um dos componentes isolados seria realizar balanço de massa durante o estudo do processo *organosolv*.

A definição de cada uma das variáveis depende fortemente da biomassa a ser utilizada e dos produtos de interesse no processo. Para as variáveis descritas acima, uma ampla faixa de valores já foi estudada, por exemplo: temperatura (100 °C a 250 °C), razão líquido:sólido (4:1 a 10:1), concentração do solvente (25 % a 95 %, v/v) tempo de reação (0,5–5,0 horas) (KLEINERT, 1971; PAN et al., 2006; MUURINEN, 2000; ZHAO et al., 2009).

Desafios tecnológicos do processo *organosolv*

Apesar de ser estudado há mais de um século, o uso de solventes para o fracionamento de biomassa ainda encontra vários gargalos para sua aplicação em processos industriais. O maior deles envolve o elevado custo do processo, devido ao gasto energético (ZHANG et al., 2016a; CARVAJAL et al., 2016). O gasto energético ocorre em todas as etapas do processo (Figura 1); entretanto, as etapas que respondem pela maior fatia das despesas energéticas são a moagem (quando necessária), o cozimento no reator e a recuperação do solvente e coprodutos (MABROUK et al., 2016; KAUTTO et al., 2013; LI et al., 2016).

Moagem

Zhu et al. (2010) demonstraram que a moagem é uma das etapas do processo de fracionamento da biomassa que mais consomem energia. Foi verificado que, se todo o etanol produzido por uma determinada quantidade de biomassa fosse convertido em energia elétrica ou mecânica (eficiência de 30%), essa energia só seria suficiente para a moagem dessa mesma quantidade de biomassa. Em outras palavras, o balanço energético do processo é desfavorável, pois, além da etapa de moagem, outras etapas (ex.: agitação, cozimento, bombeamento de solvente, destilação) também consomem energia.

Para solucionar esse problema, Zhu et al. (2010) sugeriram uma etapa de tratamento químico, antes da moagem, o que resultou em uma considerável redução do gasto energético.

Cozimento

Quanto maior o tempo e a temperatura de cozimento da biomassa, maior é a quantidade de energia gasta no processo. Curtos intervalos de tempo e baixas temperaturas podem ser utilizados se houver uso de catalisadores, como, por exemplo, ácido sulfúrico, acético, fórmico, clorídrico, oxálico, acetilsalicílico, salicílico, fosfórico, hidróxido de sódio, metais alcalino-terrosos (ZHANG et al., 2016a; ZHAO et al., 2009; SUN; CHENG, 2002).

Uma desvantagem no uso de catalisadores ácidos é que estes podem causar a degradação de açúcares e corrosão em vasos e tubulações dos equipamentos, elevando o custo da infraestrutura e sua manutenção (ZHANG et al., 2016a; LI et al., 2016; ZHAO et al., 2009).

Recuperação de produtos e solvente a partir do licor

A fração líquida gerada no processo *organosolv* é uma mistura de centenas de moléculas com diferentes propriedades físicas e químicas. Isso exige um processo de separação em várias etapas e, consequentemente, torna o processo de recuperação e reuso do solvente oneroso (MUURINEN, 2000; ZHANG et al., 2016b).

Entre as moléculas presentes no licor de extração, podem ser citados os fragmentos com diferentes massas moleculares de lignina e hemicelulose, ácidos orgânicos (principalmente o ácido acético), glicose e seus produtos de degradação (principalmente hidroximetilfurfural), xilose e seus produtos de degradação (principalmente furfural), frações lipofílicas e proteicas da biomassa, etc. (ZHANG et al., 2016a; KOUNBA-YOYA et al., 2017).

Geralmente, nos processos já desenvolvidos em escala comercial, o processo de separação das moléculas presentes no licor inicia pela precipitação da lignina, seja por evaporação do solvente ou adição de água ou solução ácida, a fim de reduzir a concentração do solvente orgânico no meio. Em seguida, a lignina precipitada é removida por filtração (PAN et al., 2005).

Além da recuperação do solvente orgânico por destilação, por exemplo, e da lignina por precipitação, também deve ser realizada a recuperação das moléculas solúveis em água, ou seja, açúcares, fenóis, ácidos orgânicos, estruturas proteicas, etc. Isso é necessário também para reaproveitamento da água do processo (ZHANG et al., 2016b).

Desenho de reatores e aparatos

A estrutura de plantas, piloto ou comercial, para o processo *organosolv* evoluiu ao longo de várias décadas para o uso de reatores contínuos com módulos integrados para recuperação e reuso do solvente, visando ao processamento de grandes quantidades de biomassa, 1.000 t por dia, por exemplo, (ZHU et al., 2010), pois isso é necessário quando a finalidade é a produção de moléculas de elevada demanda e baixo valor agregado (ex.: biocombustíveis). Entretanto, escalas menores são úteis quando o foco é a química fina. Dessa maneira, tanto reatores contínuos quanto bateladas têm sua aplicação garantida no processamento de biomassa.

Em se tratando de condições operacionais, dependendo do solvente orgânico utilizado, o processo *organosolv* pode ser conduzido sob alta pressão ou pressão atmosférica, em reatores de aço inoxidável

ou Hastelloy (resistentes à corrosão). Por exemplo, solventes de baixo ponto de ebulição (metanol, etanol, propanol e butanol) exigem elevadas pressões de trabalho, enquanto solventes de alto ponto de ebulição (etilenoglicol, glicerol, álcool tetrahidrofurfuril, ácido fórmico e ácido acético) podem ser utilizados à pressão atmosférica para o fracionamento de biomassa.

A desvantagem no uso de solventes de alto ponto de ebulição é evidenciada na etapa de recuperação do solvente, pois eles exigem um maior gasto energético que os solventes de baixo ponto de ebulição (ZHANG et al., 2016a; ESPINOZA-ACOSTA et al., 2014; ZHAO et al., 2009). Por outro lado, os solventes com baixo ponto de ebulição apresentam riscos de explosão e exigem uma estrutura de reator mais cara para garantir a segurança (ZHAO et al., 2009).

Além de medidas de segurança para execução do processo *organosolv*, o desenvolvimento de sistemas de recuperação de solvente de baixo custo também vem sendo aplicado. Por exemplo, a recuperação do etanol pode ser realizada em uma etapa de evaporação *flash* (processo de redução de pressão do licor), que reduz o custo energético, porque reduz a necessidade de calor adicional para evaporação do solvente (PAN et al., 2005).

O desenvolvimento de novos aparatos é continuamente publicado na literatura científica e patentes a fim de aumentar a viabilidade econômica do processo *organosolv*. Esses aparatos são desenvolvidos, principalmente, para as etapas de recuperação de solvente e lavagem das fibras.

Lavagem das fibras de celulose

Se o processo *organosolv* é conduzido em sistema batelada, geralmente, ao resfriar o reator, uma grande quantidade de fragmentos de lignina é depositada sobre as fibras, o que dificulta a etapa subsequente de hidrólise enzimática, devido à adsorção improdutiva de celulasas (ZHANG et al., 2007; LI et al., 2016; ZHAO et al., 2009; PAN et al., 2006). Se o processo é realizado em sistema contínuo, os

fragmentos de lignina também estão presentes na fibra de celulose, entretanto em quantidade menor. Dependendo da aplicação da celulose obtida, em ambos os processos, uma etapa de lavagem das fibras é necessária.

Estudos anteriores indicam que a pasta de celulose obtida por processo *organosolv* tem um elevado número *kappa*, mas é facilmente branqueada (LI et al., 2016), desde que um solvente adequado seja utilizado para esse fim.

Estratégias para reduzir o número *kappa* de celulose obtida por processo *organosolv* envolvem o uso de soluções de hidróxido de sódio (ZHANG et al., 2007), solvente orgânico e água aquecidos (60 °C). A eficiência da remoção dos fragmentos de lignina pode ser atingida em múltiplas etapas de lavagem (ZHANG et al., 2016a; MABROUK et al., 2016).

A lavagem das fibras após tratamento *organosolv* também é necessária para a remoção do solvente, que pode agir como interferente nas etapas subsequentes de hidrólise enzimática e fermentação (ZHAO et al., 2009).

Perspectivas

É esperado que, por meio do desenvolvimento ou adaptação de equipamentos, estudos em escala piloto, análises econômicas e ambientais, o processo *organosolv* seja consolidado em escala comercial. Além disso, o desenvolvimento de novas rotas para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado a partir de frações da biomassa também pode impulsionar o aprimoramento do processo *organosolv* (LI et al., 2016; ZHANG et al., 2016a; ARSHANITSA et al., 2016).

Estudos envolvendo modelagem e simulação têm contribuído fortemente para a identificação das etapas do fracionamento de

biomassa responsáveis pelo maior consumo de energia. É esperado que esses estudos apontem soluções para a redução do gasto energético global desse processo (ZHANG et al., 2016b; FURLAN et al., 2012; LI et al., 2016; GARCIA et al., 2011; VIELL et al., 2013).

Referências

ARSHANITSA, A.; KRUMINA, L.; TELYSHEVA, G.; DIZHBITE, T. Exploring the application potential of incompletely soluble *organosolv* lignin as a macromonomer for polyurethane synthesis. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 92, n. 1-2, p. 1–12, 2016.

BELANGER, H.; PRESTIDGE, R. L.; LOUGH, T. J.; WATSON, J. D.; ELTON, C.; MCFARLANE, A.; FARID, M. M.; CHEN, J. J. J. **Recovery of lignin and water soluble sugar from plant materials**. Int. Cl. C08L 97/00. US 8,309,694 B2. 13 November 2012.

BRANDT-TALBOT, A.; GSCHWEND, F. J. V.; FENNELL, P. S.; LAMMENS, T. M.; TAN, B.; WEALE, J.; HALLETT, J. P. An economically viable ionic liquid for the fractionation of lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, Cambs, v. 19, p. 3078–3102, 2017.

BUDZINSKI, M.; NITZSCHE, R. Comparative economic and environmental assessment of four beech wood based biorefinery concepts. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 216, p. 613–621, 2016.

CANILHA, L.; CHANDEL, A. K.; MILESSI, T. S. S.; ANTUNES, A. F. A.; FREITAS, W. L. C.; FELIPE, M. G. A.; SILVA, S. S. Bioconversion of sugarcane biomass into ethanol: An overview about composition, pretreatment methods, detoxification of hydrolysates, enzymatic saccharification, and ethanol fermentation. **Journal of Biomedicine and Biotechnology**, New York, artigo 989572, 2012.

CARVAJAL, J. C.; GÓMEZ, A.; CARDONA, C. A. Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental assessment. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 214, p. 468–476, 2016.

CATETO, C.; HU, G.; RAGAUSKAS, A. Enzymatic hydrolysis of *organosolv* Kanlow switchgrass and its impact on cellulose crystallinity and degree of polymerization. **Energy & Environmental Science**, Cambs, v. 4, n. 4, p. 1516-1521, 2011.

CHUM, H. L.; DOUGLAS, L. J.; FEINBERG, D. A.; SCHROEDER, H. A. **Evaluation of pretreatments for enzymatic hydrolysis of cellulose**. Colorado: Solar Energy Research Institute, 1985. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/2183.pdf>>. Acesso em: out. 2017.

CORREIA, V. C.; SANTOS, V.; SAIN, M.; SANTOS, S. F.; LEÃO, A. L.; SAVASTANO JUNIOR, H. Grinding process for the production of nanofibrillated cellulose based on unbleached and bleached bamboo *organosolv* pulp. **Cellulose**, Dordrecht, v. 23, n. 5, p. 2971–2987, 2016.

DAGNINO, E. P.; FELISSIA, F. E.; CHAMORRO, E.; AREA, M. C. Optimization of the soda-ethanol delignification stage for a rice husk biorefinery. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 97, p. 156–165, 2017.

DE VRIES, J. G. Twenty-five years of homogeneous catalysis for the production of bulk and fine chemicals: a personal account. **Topics in Catalysis**, New York, v. 57, n. 17-20, p. 1306–1317, 2014.

DOS SANTOS, P. S. B.; ERDOCIA, X.; GATTO, D. A.; LABIDI, J. Characterisation of *kraft* lignin separated by gradient acid precipitation. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 55, p. 149-154, 2014.

ELANDER, R. T.; HSU, T. Processing and economic impacts of biomass delignification for ethanol production. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, San Diego, v. 45/46, p. 463-478, 1994.

EL HAGE, R.; BROSSE, N.; CHRUSCIEL, L.; SANCHEZ, C.; SANNIGRAHI, P.; RAGAUSKAS, A. Characterization of milled wood lignin and ethanol *organosolv* lignin from miscanthus. **Polymer Degradation and Stability**, Oxon, v. 94, n. 10, p. 1632–1638, 2009.

ESPINOZA-ACOSTA, J. L.; TORRES-CHÁVEZ, P. I.; CARVAJAL-MILLÁN, E.; RAMÍREZ-WONG, B.; BELLO-PÉREZ, L. A.; MONTAÑO-LEYVA, B. Ionic liquids and organic solvents for recovering lignin from lignocellulosic biomass. **BioResources**, Raleigh, v. 9, n. 2, p. 3660–3687, 2014.

FORTUNA, M. E.; SIMION, I. M.; GAVRILESCU, M. Assessment of sustainability based on LCA – case of woody biomass. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucuresti, v. 46, n. 7-8, p. 493–510, 2012.

FURLAN, F. F.; COSTA, C. B. B.; DE FONSECA, C. G.; DE SOARES, P. R.; SECCHI, A. R.; DA CRUZ, A. J. G.; DE GIORDANO, C. R. Assessing the production of first and second generation bioethanol from sugarcane through the integration of global optimization and process detailed modeling. **Computers & Chemical Engineering**, Oxford, v. 43, p. 1-9, 2012.

GALLO, J. M. R.; TRAPP, M. A. The chemical conversion of biomass-derived saccharides: an overview. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 9, p. 1586–1607, 2017.

GARCIA, A.; ALRIOLS, M. G.; LLANO-PONTE, R.; LABIDI, J. Energy and economic assessment of soda and *organosolv* biorefinery processes. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 516–525, 2011.

GELOSIA, M.; INGLES, D.; POMPILI, E.; D'ANTONIO, S.; CAVALAGLIO, G.; PETROZZI, A.; COCCIA, V. Fractionation of lignocellulosic residues coupling steam explosion and organosolv treatments using green solvent γ -valerolactone. **Energies**, Basel, v. 10, n. 9, p. 1264–1275, 2017.

HALLAC, B. B.; SANNIGRAHI, P.; PU, Y. Q.; RAY, M.; MURPHY, R. J.; RAGAUSKAS, A. J. Effect of ethanol *organosolv* pretreatment on enzymatic hydrolysis of *Buddleja davidii* stem biomass. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, D.C., v. 49, n. 4, p. 1467–1472, 2010.

HU, T. Q. **Chemical modification, properties, and usage of lignin**. New York: Springer, 2002.

KAUTTO, J.; REALFF, M.J.; RAGAUSKAS, A.J. Design and simulation of an *organosolv* process for bioethanol production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 3, p. 199–212, 2013.

KIM, D.; PAN, X. Preliminary study on converting hybrid poplar to high-value chemicals and lignin using *organosolv* ethanol process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, D. C., v. 49, n. 23, p. 12156–12163, 2010.

KLAMRASSAMEE, T.; CHAMPREDA, V.; REUNGLEK, V.; LAOSIRIPOJAN, N. Comparison of homogeneous and heterogeneous acid promoters in single-step aqueous-*organosolv* fractionation of eucalyptus wood chips. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 147, p. 276–284, 2013.

KLEINERT, T. N. **Organosolv pulping and recovery process**. US3585104 A. 15 Jul. 1971.

KOBAYASHI, H.; FUKUOKA, A. Synthesis and utilization of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. **Green Chemistry**, Cambs, v. 15, n. 7, p. 1740-1763, 2013.

KOO, B.-W.; KIM, H.-Y.; PARK, N.; LEE, S.-M.; YEO, H.; CHOI, I.-G. Organosolv pretreatment of *Liriodendron tulipifera* and simultaneous saccharification and fermentation for bioethanol production. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 35, n. 5, p. 1833-1840, 2011.

KOUMBA-YOYA, G.; STEVANOVIC, T. Transformation of sugar maple bark through catalytic organosolv pulping. **Catalysts**, Basel, v. 7, n. 10, artigo 294, 2017.

LAURE, S.; LESCHINSKY, M.; FRÖHLING, M.; SCHULTMANN, F.; UNKELBACH, G. Assessment of an *organosolv* lignocellulose biorefinery concept based on a material flow analysis of a pilot plant. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucuresti, v. 48, n. 9-10, p. 793-798, 2014.

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014.

LI, M.; SUN, S.; XU, F.; SUN, R. Organosolv fractionation of lignocelluloses for fuels, chemicals and materials: a biorefinery processing perspective. In: BASKAR, C.; BASKAR, S.; DHILLON, R. S. (Ed.). **Biomass conversion: the interface of biotechnology, chemistry and materials science**. Berlin: Springer, 2012. p. 341–379.

LI, M.; YANG, S.; SUN, R. Recent advances in alcohol and organic acid fractionation of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 200, p. 971–980, 2016.

LI, M.; YU, P.; LI, S.; WU, X.; XIAO, X.; BIAN, J. Sequential two-step fractionation of lignocellulose with formic acid organosolv followed by alkaline hydrogen peroxide under mild conditions to prepare easily saccharified cellulose and value-added lignin. **Energy Conversion and Management**, Oxford, v. 148, p.1426–1437, 2017a.

LI, H.; SHE, D.; PENG, P.; XU, Q.; LIU, J.; ZHANG, X.; GENG, Z. Optimizing extraction and structural characterization of organosolv lignin from wheat straw. **Cellulose Chemistry and Technology**, Bucuresti, v. 51, n. 5-6, p. 433-445, 2017b.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, New York, v. 10, n. 1-2, p. 39-48, 2002.

MABROUK, A.; ERDOCIA, X.; ALRIOLS, M. G.; JEDAY, M. R.; LABIDI, J. Exergy analysis: an optimization tool for the performance evaluation of an *organosolv* process. **Applied Thermal Engineering**, Oxford, v. 106, p. 1062–1066, 2016.

MEIGHAN, B. N.; LIMA, D. R. S.; CARDOSO, W. J.; BAÊTA, B. E. L.; ADARME, O. F. H.; SANTUCCI, B. S.; PIMENTA, M. T. B.; AQUINO, S. F.; GURGEL, L. V. A. Two-stage fractionation of sugarcane bagasse by autohydrolysis and glycerol organosolv delignification in a lignocellulosic biorefinery concept. **Industrial Crops & Products**, Amsterdam, v. 108, p. 431–441, 2017.

MESA, L.; GONZALEZ, E.; RUIZ, E.; ROMERO, I.; CARA, C.; FELISSIA, F.; CASTRO, E. Preliminary evaluation of organosolv pre-treatment of sugar cane bagasse for glucose production: Application of 23 experimental design. **Applied Energy**, Elsevier, v. 87, p. 109–114, 2010.

MUURINEN, E. **Organosolv pulping**: a review and distillation study related to peroxyacid pulping. 2000. 314 f. Tese (Doutorado) - Faculty of Technology, University of Oulu, Oulu, Finlândia. Disponível em: URL: <<http://jultika.oulu.fi/Record/isbn951-42-5661-1>>. Acesso em: 12/2017.

OBAMA, P.; RICOCHON, G.; MUNIGLIA, L.; BROSSE, N. Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: Effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 112, p. 156–163, 2012.

OBST, J. R.; KIRK, T. K. Isolation of lignin. **Methods in Enzymology**, San Diego, v. 161, p. 3-12, 1988.

OGUNWUSI, A. A.; IBRAHIM, H. D. Advances in pulp and paper technology and the implication for the paper industry in Nigeria. **Industrial Engineering Letters**, v. 4, n. 10, 2014.

PAN, X.; ARATO, C.; GILKES, N.; GREGG, D.; MABEE, W.; PYE, K.; XIAO, Z.; ZHANG, X.; SADDLER, J. Biorefining of softwoods using ethanol *organosolv* pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. **Biotechnology and Bioengineering**, Hoboken, v. 90, n. 4, p. 473-481, 2005.

PAN, X.; GILKES, N.; KADLA, J.; PYE, K.; SAKA, S.; GREGG, D.; EHARA, K.; XIE, D.; LAM, D.; SADDLER, J. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an *organosolv* fractionation process: optimization of process yields. **Biotechnology and Bioengineering**, Hoboken, v. 94, n. 5, p. 851-861, 2006.

PASZNER, L. Catalyzed alcohol *organosolv* pulping. In YOUNG, R. A.; AKHTAR, M. (Ed.). **Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry**. [S.l.]: Wiley, 1997. p. 69-101.

REITH, H.; VAN REE, R.; CAMPOS, R.C.; BAKKER, R.; DE WILD, P.; MONOT, F.; ESTRINE, B.; BRIDGWATER, T.; AGOSTINI, A. Development of Lignocellulose biorefinery for co-production of chemicals, fuels, electricity and heat; overview & results of the IP BIOSYNERGY (FP6). In: MEETING ON BIOREFINERIES & BIO-BASED PRODUCTS, 2010, Amsterdam. [Proceedings ...]. [S.l.: s.n], 2010.

SALAPA, I.; KATSIMPOURAS, C.; TOPAKAS, E.; SIDIRAS, D. Organosolv pretreatment of wheat straw for efficient ethanol production using various solvents. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 100, p. 10-16, 2017.

SANNIGRAHI, P.; MILLER, S. J.; RAGAUŠKAS, A. J. Effects of organosolv pretreatment and enzymatic hydrolysis on cellulose structure and crystallinity in Loblolly pine. **Carbohydrate Research**, Elsevier Ltd., v. 345, p. 965-970, 2010.

SANTOS, M. de M. (Coord.). **Eficiência energética: recomendações de ações de CT&I em segmentos da indústria selecionados: celulose e papel**. Brasília, DF: CGEE, 2013. (Série Documentos Técnicos, n. 20).

SERRANO-RUIZ, J. C. **New microbial technologies for advanced biofuels: toward more sustainable production methods. Part II: pretreatments.** New Jersey: Apple Academic Press, 2015. p. 150.

SHUI, T.; FENG, S.; YUAN, Z.; KUBOKI, T.; XU, C. (CHARLES). Highly efficient organosolv fractionation of cornstalk into cellulose and lignin in organic acids. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 218, p. 953–961, 2016.

SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.

SURIYACHAI, N.; LAOSIROPOJANA, N.; CHAMPREDA, V. Effects of acid and alkali promoters on organosolv fractionation of sugarcane bagasse using ternary solvent system. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE AND RENEWABLE ENERGY ENGINEERING, 2., 2017, Hiroshima, Japão. [Proceedings ...]. [S.l.]: IEEE, 2017. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?arnumber=7951499>>. Acesso em: 04 dez. 2017.

TANG, C.; CHEN, Y.; LIU, J.; SHEN, T.; CAO, Z.; SHAN, J.; ZHU, C.; YING, H. Sustainable biobutanol production using alkali-catalyzed organosolv pretreated cornstalks. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 95, p. 383–392, 2017.

TAYLOR, R.; NATTRASS, L.; ALBERTS, G.; ROBSON, P.; CHUDZIAK, C.; BAUEN, A.; LIBELLI, I. M.; LOTTI, G.; PRUSSI, M.; NISTRI, R.; CHIARAMONTI, D.; CONTRERAS, A. L.; BOS, H.; EGGINK, G.; SPRINGER, J.; BAKKER, R.; VAN REE, R. **From the Sugar Platform to Biofuels and Biochemicals.** London: European Union, 2015. Final report for the European Commission Directorate-General Energy. N° ENER/C2/423-2012/SI2.673791

TERAMOTO, Y.; LEE, S.H.; ENDO, H. Pretreatment of woody and herbaceous biomass for enzymatic saccharification using sulfuric acid-free ethanol cooking. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 8856–8863, 2008.

VEGA, A.; LIGERO, P. Formosolv fractionation of hemp hurds. **Industrial Crops and Products**, Amsterdam, v. 97, p. 252–259, 2017.

VIELL, J.; HARWARDT, A.; SEILER, J.; MARQUARDT, W. Is biomass fractionation by *Organosolv*-like processes economically viable? A conceptual design study. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 150, p. 89–97, 2013.

WANG, B.; SHEN, X.; WEN, J.; XIAO, L.; SUN, R. Evaluation of organosolv pretreatment on the structural characteristics of lignin polymers and follow-up enzymatic hydrolysis of the substrates from Eucalyptus wood. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 97, p. 447–459, 2017.

WYMAN, C. E.; DALE, B. E.; ELANDER, R. T.; HOLTZAPPLE, M.; LADISCH, M. R.; LEE, Y. Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 96, n. 18, p. 1959–1966, 2005.

YAWALATA, D. **Catalytic selectivity in alcohol organosolv pulping of spruce wood**. 2001. 236 f. Tese (Doutorado) – Faculty of Forestry, University of British Columbia, Vancouver, Canada. Disponível em: URL: <<https://open.library.ubc.ca/media/download/pdf/831/1.0075233/1>>. Acesso em: dez. 2017.

YAWALATA, D.; PASZNER, L. Anionic effect in high concentration alcohol *organosolv* pulping. **Holzforschung**, Berlin, v. 58, n. 1, p. 1-6, 2004.

YOU, X.; HEININGEN, A.; SIXTA, H.; IAKOVLEV, M. Lignin and ash balances of sulfur dioxide-ethanol-water fractionation of sugarcane straw. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 244, p. 1111–1120, 2017.

ZHANG, K.; PEI, Z.; WANG, D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: a review. **Bioresource Technology**, Oxon, v. 199, p. 21–33, 2016a.

ZHANG, M.; XU, Y.; LI, K. Removal of residual lignin of ethanol-based *organosolv* pulp by an alkali extraction process. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 106, n. 1, p. 630–636, 2007.

ZHANG, Y. P.; LYND, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. **Biotechnology and Bioengineering**, Hoboken, v. 88, n. 7, p. 797–824, 2004.

ZHANG, Z.; HARRISON, M. D.; RACKEMANN, D. W.; DOHERTY, W. O. S.; O'HARA, I. M. *Organosolv* pretreatment of plant biomass for enhanced enzymatic saccharification. **Green Chemistry**, Cambs, v. 18, n. 2, p. 360–381, 2016b.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. *Organosolv* pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 82, n. 5, p. 815–827, 2009.

ZHU, J. Y.; PAN, X.; ZALESNY JUNIOR, R. S. Pretreatment of woody biomass for biofuel production: energy efficiency, technologies, and recalcitrance. **Applied Microbiology and Biotechnology**, New York, v. 87, n. 3, p. 847–857, 2010.

Embrapa

Agroenergia

MINISTÉRIO DA
**AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO**



CGPE 14199